

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1046 U.S. PTO
10/080701
02/25/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 6月 1日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-167340

[ST.10/C]:

[JP2001-167340]

出 願 人

Applicant(s):

富士ゼロックス株式会社

2002年 1月25日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2002-3000730

【書類名】 特許願

【整理番号】 FE01-00359

【提出日】 平成13年 6月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 31/02 101

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

 【氏名】 穴澤 一則

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

 【氏名】 渡邊 浩之

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい 富士ゼロックス株式会社内

 【氏名】 清水 正昭

【特許出願人】

 【識別番号】 000005496

 【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079049

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中島 淳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100084995

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9503326

【包括委任状番号】 9503325

【包括委任状番号】 9503322

【包括委任状番号】 9503324

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭素構造体の製造装置および製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、最先端部が対向する 2 つの電極と、該電極間の放電領域に放電プラズマを生成するべく前記電極間に電圧を印加する電源と、を備える炭素構造体の製造装置であって、さらに、

前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場を形成する磁界発生手段を備えることを特徴とする炭素構造体の製造装置。

【請求項 2】 前記放電領域に生成される放電プラズマが、アークプラズマであることを特徴とする請求項 1 に記載の炭素構造体の製造装置。

【請求項 3】 前記磁界発生手段が、前記放電電流の進行方向に沿って前記放電領域を取り囲むように配置された複数の永久磁石および／または電磁石からなり、かつ、これら永久磁石および／または電磁石の全てが、同一の極を前記放電領域に対向させて配置されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の炭素構造体の製造装置。

【請求項 4】 前記磁界発生手段が、前記放電電流の進行方向に沿って前記放電領域を取り囲むように配置された 4 個以上の偶数個の永久磁石および／または電磁石からなり、かつ、隣り合う永久磁石および／または電磁石が、交互に異なる極を前記放電領域に対向させて配置されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の炭素構造体の製造装置。

【請求項 5】 前記磁界発生手段が、前記放電電流の進行方向を略中心軸とする 1 つまたは 2 つのコイルからなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の炭素構造体の製造装置。

【請求項 6】 対向する 2 つの前記電極のうち、放電プラズマを発生させる電極の最先端部縁端における磁束密度が、 10^{-5} T 以上 1 T 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 に記載の炭素構造体の製造装置。

【請求項 7】 放電プラズマ生成時の放電電流密度が、放電プラズマを発生させる電極の最先端部面積に対して、 0.05 A/mm^2 以上 15 A/mm^2 以下

であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 に記載の炭素構造体の製造装置。

【請求項 8】 前記電源により前記電極に印加する電圧が、1 V 以上 3 0 V 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 に記載の炭素構造体の製造装置。

【請求項 9】 前記電源により前記電極に印加する電圧が、直流電圧であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 に記載の炭素構造体の製造装置。

【請求項 1 0】 対向する 2 つの前記電極のうち、陰極の最先端部面積が、陽極の最先端部面積以下であることを特徴とする請求項 9 に記載の炭素構造体の製造装置。

【請求項 1 1】 少なくとも、前記放電領域、および、前記電極が、密閉容器に収容されてなることを特徴とする請求項 1 ～ 1 0 のいずれか 1 に記載の炭素構造体の製造装置。

【請求項 1 2】 前記密閉容器内の雰囲気圧力および／またはガス種を調整し得る雰囲気調整手段を備えてなることを特徴とする請求項 1 1 に記載の炭素構造体の製造装置。

【請求項 1 3】 前記電極の材質が、炭素、もしくは、炭素を含みかつその電気抵抗率が $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の物質、であることを特徴とする請求項 1 ～ 1 2 のいずれか 1 に記載の炭素構造体の製造装置。

【請求項 1 4】 最先端部が対向する 2 つの電極間に電圧を印加することで、前記電極間の放電領域に放電プラズマを生成させて、炭素構造体を製造する炭素構造体の製造方法であって、

前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場を形成することを特徴とする炭素構造体の製造方法。

【請求項 1 5】 前記放電領域に生成される放電プラズマが、アークプラズマであることを特徴とする請求項 1 4 に記載の炭素構造体の製造方法。

【請求項 1 6】 前記放電電流の進行方向に沿って前記放電領域を取り囲むように、かつ、全てが同一の極を前記放電領域に対向させて、複数の永久磁石お

よび／または電磁石を配置することで、前記磁場を形成することを特徴とする請求項 1 4 または 1 5 に記載の炭素構造体の製造方法。

【請求項 1 7】 前記放電電流の進行方向に沿って前記放電領域を取り囲むように、かつ、隣り合うもの同士が交互に異なる極を前記放電領域に対向させて、複数の永久磁石および／または電磁石を配置することで、前記磁場を形成することを特徴とする請求項 1 4 または 1 5 に記載の炭素構造体の製造方法。

【請求項 1 8】 前記放電電流の進行方向を略中心軸とする 1 つまたは 2 つのコイルを配置することで、前記磁場を形成することを特徴とする請求項 1 4 または 1 5 に記載の炭素構造体の製造方法。

【請求項 1 9】 対向する 2 つの前記電極のうち、放電プラズマを発生させる電極の最先端部縁端における磁束密度が、 10^{-5} T 以上 1 T 以下であることを特徴とする請求項 1 4 ～ 1 8 のいずれか 1 に記載の炭素構造体の製造方法。

【請求項 2 0】 放電プラズマ生成時の放電電流密度が、放電プラズマを発生させる電極の最先端部面積に対して、 0.05 A/mm^2 以上 15 A/mm^2 以下であることを特徴とする請求項 1 4 ～ 1 9 のいずれか 1 に記載の炭素構造体の製造方法。

【請求項 2 1】 前記電極に印加する電圧が、1 V 以上 30 V 以下であることを特徴とする請求項 1 4 ～ 2 0 のいずれか 1 に記載の炭素構造体の製造方法。

【請求項 2 2】 前記電極に印加する電圧が、直流電圧であることを特徴とする請求項 1 4 ～ 2 1 のいずれか 1 に記載の炭素構造体の製造方法。

【請求項 2 3】 対向する 2 つの前記電極のうち、陰極の最先端部面積が、陽極の最先端部面積以下であることを特徴とする請求項 2 2 に記載の炭素構造体の製造方法。

【請求項 2 4】 前記電極の材質が炭素もしくは炭素を含む物質であり、その電気抵抗率が $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 4 ～ 2 3 のいずれか 1 に記載の炭素構造体の製造方法。

【請求項 2 5】 前記放電領域の雰囲気圧力が、 0.01 Pa 以上 510 kPa 以下であることを特徴とする請求項 1 4 ～ 2 4 のいずれか 1 に記載の炭素構造体の製造方法。

【請求項 2 6】 前記放電領域の雰囲気、空気、ヘリウム、アルゴン、キセノン、ネオン、窒素および水素から選ばれる少なくとも 1 のガスを含むガス雰囲気であることを特徴とする請求項 1 4 ~ 2 5 のいずれか 1 に記載の炭素構造体の製造方法。

【請求項 2 7】 前記放電領域の雰囲気中に、さらに含炭素物質からなるガスを含ませることを特徴とする請求項 1 4 ~ 2 6 のいずれか 1 に記載の炭素構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カーボンナノチューブやフラーレン等の炭素構造体を製造するための製造装置および製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

1 9 8 5 年に発見された C_{60} を代表とするフラーレンや 1 9 9 1 年に発見されたカーボンナノチューブは、それまでの炭素物質とは異なる特異な電子物性を示すため、グラファイト、アモルファスカーボン、ダイヤモンドとは異なる新しい炭素の同素体として注目を集めている。

【 0 0 0 3 】

例えば、 C_{60} や C_{70} に代表されるフラーレンは、それら以外にも多数の種類があり、多数の炭素原子が球状の籠型に配置されて一つの分子を構成している。またフラーレンは、ベンゼン等の有機溶媒に可溶なため取り扱い性がよく、超伝導体や半導体としての性質だけでなく、高い光官能効果を示すので、電子写真感光材料としての応用も考えられている。さらに、フラーレンの内部に異種の元素をドープしたり、外部に多種の化学官能基を付与することで、機能性材料として有効な物性が発現する。

【 0 0 0 4 】

一方、カーボンナノチューブは、フラーレンと同様、炭素のみを構成元素とした新しい材料であり、光官能効果、半導体材料等としての機能を有することが発

見され、電子工業の各分野における活用が望まれている。特に、カーボンナノチューブは、わずかに原子配列の仕方（カイラリティ）が変化することで、半導体にも、導体にもなり得ることから、ナノメートルサイズの低次元電気伝導材料やスイッチング素子としての期待も高い。また、電界放出型の電子源や水素貯蔵材料としても注目されているほか、トンネル電子顕微鏡や原子間力顕微鏡の探針としての利用も試みられている。

【0005】

従来、フラーレンやカーボンナノチューブは、抵抗加熱法、炭素棒を原料としたアーク放電等のプラズマ放電による方法、レーザーアブレーション法、アセチレンガスを用いた化学気相成長法（CVD法）等で製造できることが知られている。しかしながら、アーク放電やレーザーアブレーション等の方法によってフラーレンやカーボンナノチューブが生成される詳細なメカニズムに関しては、様々な議論があり、現在でも統一的な解釈はなされていない。

【0006】

フラーレンやカーボンナノチューブの製造に関しては、大量合成を目的に種々の方法が検討されてきた。初期において考案された抵抗加熱法は、希ガス中で2本のグラファイトの先端を接触させ、数十Aから数百Aの電流を通電させることにより、グラファイトを加熱、蒸発させる方法であった。しかし、この方法では、グラム単位の試料を得ることは非常に困難であるため、現在ではほとんど用いられていない。

【0007】

アーク放電法は、グラファイト棒等を陰極と陽極に用い、HeやAr等の希ガス中においてアーク放電を起こすことで、フラーレンやカーボンナノチューブを合成する方法である。アーク放電によるアークプラズマにより、陽極先端部は約4000℃以上まで温度が上昇し、陽極の先端部が蒸発、多量のカーボンラジカルを生成する。このカーボンラジカルがフラーレンやカーボンナノチューブを含む煤となって、陰極や装置の内壁に堆積する。陽極にNi化合物や鉄化合物等を含ませておけば、触媒として作用し、単一壁のカーボンナノチューブを効率良く作製することができる。

【0008】

レーザーアブレーション法は、グラファイトにYAGレーザーのようなパルスレーザーを照射し、グラファイト表面でプラズマを発生させ、フラーレンやカーボンナノチューブを生じさせる方法である。この方法の特徴は、上記アーク放電法に比べ、比較的純度の高いフラーレンやカーボンナノチューブが得られることである。

【0009】

化学気相成長法では、原料としてアセチレンガスやメタンガスを用い、原料ガスの化学分解反応により、高純度のフラーレンやカーボンナノチューブが製造できる。最近では、フッ素化合物を化学処理し、電子線照射等により効率良くカーボンナノチューブを製造する方法も発見されている。

【0010】

アーク放電法において、グラファイト棒を電極として用いると、アークプラズマ中に多量に存在する電子やイオンが陽極側のグラファイト棒に衝突することで、グラファイト棒の先端の温度は約4000℃まで上昇し、カーボンラジカル、カーボンイオンおよび中性粒子が多量に放出される。これらが、陰極やチャンバー（装置の内壁）に付着したり、陽極側に再付着する過程で、カーボンナノチューブが生成され则认为られている。しかし、アークプラズマ中では、励起されたイオンや電子との衝突により、複雑な化学反応が多様に起きているので、カーボンイオンの量や運動エネルギーを安定に制御することが難しく、フラーレンやカーボンナノチューブとともに、多量のアモルファスカーボン粒子、および、グラファイト粒子が同時に生成し、それらの混在した煤になってしまう。

【0011】

したがって、フラーレンやカーボンナノチューブを工業的に利用しようとする場合、フラーレンやカーボンナノチューブの精製分離が必要となる。特にカーボンナノチューブは溶媒に溶けないので、その精製に関しては遠心分離法、酸化法、限外ろ過法、電気泳動法などの手法が提案されている。しかし、カーボンナノチューブと、不純物となるアモルファスカーボンやグラファイト粒子と、の物理的性質や化学的性質がほぼ等しいので、完全に不純物を取り除く分離精製法は確

立されていない。また、多くの精製過程を経るために、その精製過程において、収率が極端に低下したり、逆に分散剤として用いる界面活性剤により、アルカリ金属等や有機物が混入するなどの問題がある。この課題を解決するために、カーボンナノチューブの合成段階において、できるだけ、高純度なカーボンナノチューブ、すなわち、グラファイト粒子やアモルファスカーボン等が混在しないカーボンナノチューブを合成することが望まれている。

【0012】

前述のように、アーク放電法でフラーレンやカーボンナノチューブを作製する際には、電極としてグラファイトが使用されるが、この電極がアーク放電により、 C^+ やC、 C_2 などのラジカルを含むアークプラズマとなって蒸発し、フラーレンやカーボンナノチューブのソースとなっている。しかし、同時にグラファイト粒子やアモルファスカーボンのソースにもなっている。 C^+ やC、 C_2 などのラジカルを含むアークプラズマがどのような条件で陰極堆積時にグラファイト粒子やアモルファスカーボン、そしてフラーレンやカーボンナノチューブになるのか、その詳細はわかっていない。

以下、特に高純度化が望まれているカーボンナノチューブについて、従来における高純度化の問題点について述べる。

【0013】

アーク放電法における高純度なカーボンナノチューブの合成は、Journetらが純度80%程度のシングルウォールカーボンナノチューブを合成した例が報告されている(C. Journet et. al, Nature Vol. 388, p. 756~758)。しかし、純度としてはまだ十分でなく、より高い純度のカーボンナノチューブ合成が望まれる。

【0014】

レーザーアブレーション法は、シングルウォールカーボンナノチューブの高純度化合成が報告されている(A. Thess et. al, Nature Vol. 273, p. 483~487)。しかし、レーザーアブレーション法では、少量のカーボンナノチューブしか得られず、効率が悪く、カーボンナノチューブの高コスト化に繋がる。また、純度としては70~90%程度に留まっており

、十分に高いとは言えない。

【0015】

化学気相成長法では、原料となるメタンガス等の熱分解過程で起きる化学反応に依存しているので、純度の高いナノチューブを製造することが可能である。しかし、化学気相成長法では、カーボンナノチューブの成長速度が極めて低く、効率が悪く、工業的利用は難しい。また、製造されたナノチューブの構造がアーク放電法やレーザーアブレーション法で合成されたものと比較して、欠陥等が多く、不完全である。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明は上記従来の技術の問題点を解決することを課題とする。具体的には、アモルファスカーボンやグラファイト粒子等の不純物濃度が低い、高純度のフラーレンやカーボンナノチューブ等の炭素構造体を、工業的に効率良く低コストで合成することのできる炭素構造体の製造装置および製造方法を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】

一般に、磁場中で放電プラズマを生じさせると、放電プラズマと磁場との相互作用で、荷電粒子が磁場中に閉じ込められ、荷電粒子の平均自由行程が長くなる。したがって、荷電粒子同士の衝突確率が向上し、中性粒子等の反応に関与しない粒子の濃度が低下する。

【0018】

本発明者らは、この手法をフラーレンやカーボンナノチューブ等の炭素構造体の製造に適用することで、アモルファスカーボンやグラファイト粒子等の不純物濃度が低い、高純度の炭素構造体を、工業的に効率良く低コストで合成することができることを見出し、本発明に想到した。すなわち本発明は、

【0019】

<1> 少なくとも、最先端部が対向する2つの電極と、該電極間の放電領域に放電プラズマを生成するべく前記電極間に電圧を印加する電源と、を備える炭

素構造体の製造装置であって、さらに、

前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場を形成する磁界発生手段を備えることを特徴とする炭素構造体の製造装置である。

【0020】

<2> 前記放電領域に生成される放電プラズマが、アークプラズマであることを特徴とする<1>に記載の炭素構造体の製造装置である。

【0021】

<3> 前記磁界発生手段が、前記放電電流の進行方向に沿って前記放電領域を取り囲むように配置された複数の永久磁石および／または電磁石からなり、かつ、これら永久磁石および／または電磁石の全てが、同一の極を前記放電領域に対向させて配置されることを特徴とする<1>または<2>に記載の炭素構造体の製造装置である。

【0022】

<4> 前記磁界発生手段が、前記放電電流の進行方向に沿って前記放電領域を取り囲むように配置された4個以上の偶数個の永久磁石および／または電磁石からなり、かつ、隣り合う永久磁石および／または電磁石が、交互に異なる極を前記放電領域に対向させて配置されることを特徴とする<1>または<2>に記載の炭素構造体の製造装置である。

【0023】

<5> 前記磁界発生手段が、前記放電電流の進行方向を略中心軸とする1つまたは2つのコイルからなることを特徴とする<1>または<2>に記載の炭素構造体の製造装置である。

【0024】

<6> 対向する2つの前記電極のうち、放電プラズマを発生させる電極の最先端部縁端における磁束密度が、 10^{-5} T以上1 T以下であることを特徴とする<1>～<5>のいずれか1に記載の炭素構造体の製造装置である。

【0025】

<7> 放電プラズマ生成時の放電電流密度が、放電プラズマを発生させる電

極の最先端部面積に対して、 0.05 A/mm^2 以上 15 A/mm^2 以下であることを特徴とする<1>~<6>のいずれか1に記載の炭素構造体の製造装置である。

【0026】

<8> 前記電源により前記電極に印加する電圧が、 1 V 以上 30 V 以下であることを特徴とする<1>~<7>のいずれか1に記載の炭素構造体の製造装置である。

【0027】

<9> 前記電源により前記電極に印加する電圧が、直流電圧であることを特徴とする<1>~<8>のいずれか1に記載の炭素構造体の製造装置である。

【0028】

<10> 対向する2つの前記電極のうち、陰極の最先端部面積が、陽極の最先端部面積以下であることを特徴とする<9>に記載の炭素構造体の製造装置である。

【0029】

<11> 少なくとも、前記放電領域、および、前記電極が、密閉容器に収容されてなることを特徴とする<1>~<10>のいずれか1に記載の炭素構造体の製造装置である。

【0030】

<12> 前記密閉容器内の雰囲気圧力および/またはガス種を調整し得る雰囲気調整手段を備えてなることを特徴とする<11>に記載の炭素構造体の製造装置である。

【0031】

<13> 前記電極の材質が、炭素、もしくは、炭素を含みかつその電気抵抗率が $0.01\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 以上 $10\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の物質、であることを特徴とする<1>~<12>のいずれか1に記載の炭素構造体の製造装置である。

【0032】

<14> 最先端部が対向する2つの電極間に電圧を印加することで、前記電極間の放電領域に放電プラズマを生成させて、炭素構造体を製造する炭素構造体

の製造方法であって、

前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場を形成することを特徴とする炭素構造体の製造方法である。

【 0 0 3 3 】

< 1 5 > 前記放電領域に生成される放電プラズマが、アークプラズマであることを特徴とする< 1 4 >に記載の炭素構造体の製造方法である。

【 0 0 3 4 】

< 1 6 > 前記放電電流の進行方向に沿って前記放電領域を取り囲むように、かつ、全てが同一の極を前記放電領域に対向させて、複数の永久磁石および／または電磁石を配置することで、前記磁場を形成することを特徴とする< 1 4 >または< 1 5 >に記載の炭素構造体の製造方法である。

【 0 0 3 5 】

< 1 7 > 前記放電電流の進行方向に沿って前記放電領域を取り囲むように、かつ、隣り合うもの同士が交互に異なる極を前記放電領域に対向させて、複数の永久磁石および／または電磁石を配置することで、前記磁場を形成することを特徴とする< 1 4 >または< 1 5 >に記載の炭素構造体の製造方法である。

【 0 0 3 6 】

< 1 8 > 前記放電電流の進行方向を略中心軸とする 1 つまたは 2 つのコイルを配置することで、前記磁場を形成することを特徴とする< 1 4 >または< 1 5 >に記載の炭素構造体の製造方法である。

【 0 0 3 7 】

< 1 9 > 対向する 2 つの前記電極のうち、放電プラズマを発生させる電極の最先端部縁端における磁束密度が、 10^{-5} T 以上 1 T 以下であることを特徴とする< 1 4 >～< 1 8 >のいずれか 1 に記載の炭素構造体の製造方法である。

【 0 0 3 8 】

< 2 0 > 放電プラズマ生成時の放電電流密度が、放電プラズマを発生させる電極の最先端部面積に対して、 0.05 A/mm^2 以上 15 A/mm^2 以下であることを特徴とする< 1 4 >～< 1 9 >のいずれか 1 に記載の炭素構造体の製造方

法である。

【0039】

<21> 前記電極に印加する電圧が、1 V以上30 V以下であることを特徴とする<14>~<20>のいずれか1に記載の炭素構造体の製造方法である。

【0040】

<22> 前記電極に印加する電圧が、直流電圧であることを特徴とする<14>~<21>のいずれか1に記載の炭素構造体の製造方法である。

【0041】

<23> 対向する2つの前記電極のうち、陰極の最先端部面積が、陽極の最先端部面積以下であることを特徴とする<22>に記載の炭素構造体の製造方法である。

【0042】

<24> 前記電極の材質が炭素もしくは炭素を含む物質であり、その電気抵抗率が $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする<14>~<23>のいずれか1に記載の炭素構造体の製造方法である。

【0043】

<25> 前記放電領域の雰囲気圧力が、 0.01 Pa 以上 510 kPa 以下であることを特徴とする<14>~<24>のいずれか1に記載の炭素構造体の製造方法である。

【0044】

<26> 前記放電領域の雰囲気が、空気、ヘリウム、アルゴン、キセノン、ネオン、窒素および水素から選ばれる少なくとも1のガスを含むガス雰囲気であることを特徴とする<14>~<25>のいずれか1に記載の炭素構造体の製造方法である。

【0045】

<27> 前記放電領域の雰囲気中に、さらに含炭素物質からなるガスを含ませることを特徴とする<14>~<26>のいずれか1に記載の炭素構造体の製造方法である。

【0046】

なお、本発明において、炭素構造体とは、アモルファスカーボンやグラファイト粒子等の不純物を除く、所定の分子構造を有する炭素の構造体のことを指し、具体的には、カーボンナノチューブ、フラーレン、およびこれらを構造体中含むものを言う。

【 0 0 4 7 】

【発明の実施の形態】

本発明の詳細を以下に説明する。

本発明は、最先端部が対向する2つの電極間に電圧を印加することで、前記電極間の放電領域に放電プラズマを生成させて、炭素構造体を製造する炭素構造体の製造装置および製造方法において、前記放電領域に所定の磁場を形成することを特徴とするものである。ここで、所定の磁場とは、前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場である。

【 0 0 4 8 】

放電プラズマを所定の磁場中に発生させることで、 C^+ や C 、 C_2 などのラジカルを含む放電プラズマが磁場中に閉じこめられるため、放電プラズマ中の荷電粒子の衝突確率が向上し、炭素構造体の生成効率を高めることができるようになったものと推定される。この結果、本発明によれば、不純物となるアモルファスカーボンやグラファイト粒子を低減させることが可能になる。

【 0 0 4 9 】

図1(a)は、本発明の炭素構造体の製造装置の一例を示す模式断面図であり、図1(b)は図1(a)におけるA-A断面図である。図1に示す炭素構造体の製造装置は、密閉容器である反応容器(チャンバー)10内に配置された、最先端部が対向する2つの電極(陰極11および陽極12)と、陰極11および陽極12の間隙を調整可能に陰極11をスライドし得る可動装置13と、陰極11および陽極12の間に電圧を印加する電源18と、反応容器10内の雰囲気圧力を減圧し得る真空ポンプ14、所望のガスを収容するガスボンベ17、ガスボンベ17-反応容器10間を連通する導入管15、および、その連通状態を開閉自在とするバルブ19からなる雰囲気調整手段と、から構成される通常の放電プ

ラズマによる炭素構造体の製造装置に対して、さらに永久磁石20～23を、前記放電電流の進行方向に沿って前記放電領域を取り囲むように配置したことを特徴とするものである。すなわち、陰極11および陽極12の間に電圧を印加した際に放電プラズマが生成する陰極11および陽極12の間の放電領域に対して、永久磁石20～23により所定の磁場を形成する。

【0050】

形成される所定の磁場としては、具体的には、①多方向の磁力線により周囲が取り囲まれ、閉塞状態となる磁場空間と、②磁力線が前記放電電流の進行方向と略平行となって、放電プラズマ中の荷電粒子の運動が磁力線に規制された状態となる磁場空間が挙げられる。本例のように4つの永久磁石を用いた場合には、前者①の態様の磁場を形成することができる。

【0051】

①多方向の磁力線により周囲が取り囲まれ、閉塞状態となる磁場空間の具体例を図2に示す。図2は、図1(b)における永久磁石20～23について、磁極を定めた場合の磁力線の状態を示す図であり、各永久磁石20～23において、黒塗り部がS極、白抜き部がN極を示すものである。磁力線は、実線の曲線で示されている。なお、図2において示される磁力線は、想定される全ての態様が表示されているものではなく、代表的なもののみが表示されている。

【0052】

図2(a)は、永久磁石20～23の全てが、S極を前記放電領域に対向させて配置させたものである。この場合、各永久磁石20～23から前記放電領域に向けて放射される磁力線は、相互に反発し合い、Aで示される領域は、多方向の磁力線により取り囲まれた状態となる。

【0053】

図2(b)は、永久磁石20および22がS極を、永久磁石21および23がN極を、それぞれ前記放電領域に対向させて配置させたものである。つまり、隣り合う永久磁石が、交互に異なる極を前記放電領域に対向させて配置されている。この場合、各永久磁石20～23から前記放電領域に向けて放射される磁力線は、隣り合う永久磁石に収束され、Aで示される領域は、多方向の磁力線により

取り囲まれた状態となる。

【 0 0 5 4 】

以上のように、図 2 (a) および図 2 (b) に示す態様によれば、A で示される領域に多方向の磁界が作用し、当該領域 A 内で放電プラズマを生成すれば、前記放電プラズマ中の荷電粒子の運動が、陰極 1 1 - 陽極 1 2 相互間の空間内に規制されるものと推定される。このようにして炭素構造体を製造すれば、不純物濃度が低い、高純度の炭素構造体を、工業的に効率良く低コストで合成することができる。

【 0 0 5 5 】

この態様の磁場の形成は、永久磁石を複数個用いることで形成することができ、必ずしも 4 個に限定されるものではない。

前者の「永久磁石の全てが、同一の極を前記放電領域に対向させて配置する態様」においては、例えば 3 個や 5 個以上の平面永久磁石を用いて、前記放電領域を取り囲むように配置してもよいし、曲面状の永久磁石を用いた場合には、2 個であっても双方の凹部同士を対向させて配置すればよい。また、永久磁石の個数の上限に限りは無い。さらに、図 2 (a) においては、S 極を前記放電領域に対向させて配置する態様としたが、全てが同一極であれば問題無く、すなわち、N 極を前記放電領域に対向させて配置することとしてもよい。

【 0 0 5 6 】

後者の「隣り合う永久磁石が、交互に異なる極を前記放電領域に対向させて配置する態様」においては、隣り合う永久磁石が交互に極を変える必要があることから、偶数個であることが必須であり、また、前記放電領域を磁力線で取り囲む必要があることから、永久磁石の数は 4 個以上であることが必須となるが、上限に限りは無い。

【 0 0 5 7 】

上記、所定の磁場の①の態様のその他の例としては、例えば、円筒形の永久磁石の内孔の中で放電プラズマを発生させる態様が挙げられる。

以上、永久磁石を用いて所定の磁場の①の態様について説明したが、用いる磁石は、永久磁石に限定されるものではなく、電磁石を用いても、永久磁石と電磁

石の双方を用いても構わない。

【 0 0 5 8 】

形成される所定の磁場の②の態様について説明する。②磁力線が前記放電電流の進行方向と略平行となって、放電プラズマ中の荷電粒子の運動が磁力線に規制された状態となる磁場空間の具体例を図3に示す。図3（a）は、円筒体24にコイル26を巻きつけて得られる電磁石28のコイル26に電圧を印加した際に形成される磁力線の状態を示す斜視図であり、図3（b）は、同様にして得られた電磁石28a、28bを同軸上に離間させて配置し、各円筒体24a、24bに巻きつけられたコイル26a、26bに電圧を印加した際に形成される磁力線の状態を示す斜視図である。磁力線は、実線および破線の曲線で示されている。なお、図3において示される磁力線は、想定される全ての態様が示されているものではなく代表的なもののみ、また、各磁力線についても一部のみが示されている。

【 0 0 5 9 】

図3（a）の態様においては、磁力線が円筒体24の内部を貫通する状態となる。すなわち、円筒体24内部では、略平行の磁力線の束となっている。円筒体24の内部で放電プラズマを生成させ、かつ、円筒体24内部の磁力線の向きと、前記放電電流の進行方向をほぼ一致させることで、放電プラズマを磁場中に閉じこめることができると考えられる。

【 0 0 6 0 】

図3（b）の態様においては、磁力線が円筒体24a、24bそれぞれの内部を貫通する状態となると同時に、両者の間隙に合成磁場が形成される。合成磁場は、円筒体24a、24bそれぞれの内部を貫通した磁力線がそのまま直進し、他方の円筒体内部を貫通し、ごく一部の磁力線は円筒体24a、24b間の空間から漏出するものの、あたかも1つのコイルを形成しているような状態となる。つまり、円筒体24a、24b間の空間においては、略平行の磁力線の束となっている。円筒体24a、24b間の空間で放電プラズマを生成させ、かつ、円筒体24a、24b間の空間の磁力線の向きと、前記放電電流の進行方向をほぼ一致させることで、放電プラズマを磁場中に閉じこめることができると考えられる。

【 0 0 6 1 】

円筒体 2 4 内部、または、円筒体 2 4 a, 2 4 b 間の空間における磁力線の向きと、前記放電電流の進行方向とは、完全に一致させる必要は無い。完全に一致させなくても、放電プラズマを磁場中に閉じこめることができるような磁場が形成されていればよい。ただし、両者の角度をあまり大きく取ると、磁界－電界－力の関係から電極を破壊してしまう可能性があるため、 $0^{\circ} \sim 30^{\circ}$ の範囲とすることが好ましく、 $0^{\circ} \sim 10^{\circ}$ の範囲とすることがより好ましい。

【 0 0 6 2 】

また、前記放電電流の進行方向が前記磁場の中心軸と完全に重ならなくても、放電プラズマを磁場中に閉じこめることができればよい。ただし、磁場の中心軸からあまりに隔たったところで放電プラズマを生成させると、放電プラズマの直進性が損なわれるため、磁場の中心軸から「円筒体 2 4 内面」または「円筒体 2 4 a, 2 4 b 内面の延長」までの距離に対して、20%以内の位置に放電電流の進行方向の軸が来ることが望ましい。なお、電極最先端部が平面である場合、その平面内の任意の箇所を基点として放電プラズマが生成するため、放電電流の進行方向は本来一定しないが、本発明においては、対向する2つの電極の最先端部の中心同士を結ぶ線を、放電電流の進行方向の軸とみなす。

【 0 0 6 3 】

上記、所定の磁場の②の態様のその他の例としては、例えば、トロイダル型の電磁石を用い、該電磁石の内孔の中で放電プラズマを発生させる態様が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

放電プラズマの種類としては、アークプラズマ、グロープラズマ等が挙げられるが、効率良くフラーレンやカーボンナノチューブ等の炭素構造体を製造するためには、アークプラズマとすることが好ましい。また、前記密閉容器内の雰囲気圧力等の各種条件を制御することにより、フラーレンやカーボンナノチューブを選択的に製造することができるが、以下の説明においては、主としてカーボンナノチューブを製造する例について説明する。

【0065】

次に、図1に示す炭素構造体の製造装置による炭素構造体の製造例について説明する。

反応容器（チャンバー）10は、円筒形（図面上、左右に円筒の両底面が来るように配置）の密閉容器であり、その材質としては、金属、なかでもステンレスが望ましいが、アルミニウム合金や石英等も好適である。また、形状も円筒形に限定されるものではなく、箱型等所望の形状で構わない。さらに、放電領域の雰囲気、大気圧かつ空気の雰囲気とし、陰極11の最先端部周辺に炭素構造体を付着させる場合には、反応容器10は必須で無い、あるいは、反応容器10は密閉容器である必要は無い。

【0066】

反応容器10中には、最先端部が対向する2つの電極である陰極11および陽極12が配置される。このとき、反応容器10の材質が金属等導電性を有する場合には、反応容器10と陰極11および陽極12とは、電氣的に絶縁された状態で固定される。なお、2つの電極11、12の配置としては、図1（a）に示すように両者の軸を一致させて、完全に対向している状態とするほか、2つの電極11、12の軸に所定の角度を持たせて、最先端部同士を近接させる状態としても構わない。本発明において「最先端部が対向する」といった場合には、この後者の場合も含む概念とする。勿論、図1（a）に示される前者の態様とすることが望ましい。

【0067】

電極11、12の配置は、陰極11と陽極12の対向面が平行となるようにすることが、安定なアーク放電等の放電が実現でき、効率よい炭素構造体の合成ができる。

2つの電極11、12の材質としては、炭素が望ましいが、炭素を含みかつその電気抵抗率が $0.01\Omega\cdot\text{cm}$ 以上 $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以下（好ましくは、 $0.01\Omega\cdot\text{cm}$ 以上 $1\Omega\cdot\text{cm}$ 以下）の物質であれば好適に利用できる。

【0068】

2つの電極11、12の形状としては、特に制限されるものではなく、円筒形

、角筒形、載頭円錐形等が挙げられるが、円筒形が望ましい。また、2つの電極11、12の最先端部の直径（最先端部が円形で無い場合には、同一面積の円相当径）としては、特に制限されるものではないが、1mm以上100mm以下が望ましい。

【0069】

対向する2つの電極11、12のうち、陰極11の最先端部面積が、陽極12の最先端部面積以下であることが望ましい。陰極11の最先端部面積を陽極12の最先端部面積以下とすることで、得られる炭素構造体の純度がより一層向上する。両者の面積比（陰極11の最先端部面積／陽極12の最先端部面積）としては、0.1～0.9とすることが好ましく、0.2～0.5とすることがより好ましい。

【0070】

放電を安定させるために、電極11、12を水冷し、電極温度の上昇を抑えることも好ましい。電極11、12を水冷したい場合には、電極11、12の支持部（不図示）には、熱伝導率の高い金属、特に銅を用いることが望ましい。

【0071】

真空ポンプ14、ガスボンベ17、導入管15およびバルブ19からなる雰囲気調整手段により、反応容器10内の雰囲気に適宜調整することで、放電領域の雰囲気を所望の状態とする。具体的には、真空ポンプ14により反応容器10内を減圧または加圧することができ、真空ポンプ14により反応容器10内を減圧した後、バルブ19を開放して、所望のガスを収容するガスボンベ17から導入管15を介して反応容器10内に送り込むことで、所望のガス雰囲気とすることができる。勿論、大気圧かつ空気の雰囲気とする場合には、かかる雰囲気調整操作は必要でない。

【0072】

真空ポンプ14としては、ロータリーポンプ、拡散ポンプ、あるいはターボ分子ポンプ等が挙げられる。

【0073】

反応容器10内の雰囲気（すなわち、放電領域の雰囲気。以下同様。）の圧力

としては、0.01 Pa 以上 510 kPa 以下であればよいが、0.1 Pa 以上 105 kPa 以下であることが好ましく、13 Pa 以上 70 kPa 以下であることがより好ましい。かかる圧力とすれば、高純度のカーボンナノチューブを製造することができる。また、上記圧力範囲よりも低い圧力を選択すれば、高純度のフラーレンを生成することができる。

【0074】

反応容器 10 内の雰囲気ガスは、特に制限されないが、空気、ヘリウム、アルゴン、キセノン、ネオン、窒素および水素、もしくはこれらの混合ガスが望ましい。所望のガスを導入する場合には、真空ポンプ 14 で反応容器 10 内部を排気し、その後、所定の圧力まで所望のガスを収容するガスボンベ 17 からガスを導入すればよい。

【0075】

本発明においては、反応容器 10 内の雰囲気中に、さらに含炭素物質からなるガスを含ませることもできる。この場合、含炭素物質からなるガスのみの雰囲気としてもよいし、上記各種ガス雰囲気中に含炭素物質からなるガスを導入してもよい。雰囲気中に含炭素物質からなるガスを含ませることで、後述の実施例 5 にて製造されるような、特異な構造の炭素構造体を製造することができる。この炭素構造体は、カーボンナノチューブを中心軸とし、周りに炭素の構造体が成長したものである。

【0076】

使用可能な含炭素物質としては、限定されるものではないが、エタン、メタン、プロパン、ヘキサン等の炭化水素類；エタノール、メタノール、プロパノール等のアルコール類；アセトン等のケトン類；石油類；ガソリン類；一酸化炭素、二酸化炭素等の無機物；等が挙げられ、なかでもアセトン、エタノール、ヘキサンが好ましい。

【0077】

磁界発生手段としての永久磁石 20～23 は、磁力を生じ得るものであれば如何なるものも用いることができる。既述のように永久磁石に代えて、電磁石を用いても構わない。形成する所定の磁場としては、既述のように図 2 および図 3 に

示す形状が挙げられる。図 1 の装置においては、図 2 の (a) および (b) の 2 種類の磁場を選択することができる。

【 0 0 7 8 】

また、形成する所定の磁場においては、前記放電領域における磁力線中に、電極 1 1, 1 2 の軸（すなわち、電極 1 1, 1 2 間に形成される放電電流の進行方向）と略平行な成分をより多く含むことが、カーボンナノチューブを製造する場合、純度の高いものを得ることができ、望ましい。すなわち、図 2 で言えば、(b) よりも (a) に示す磁場の方が好ましい。本例においては、図 2 (a) の配置とした。

【 0 0 7 9 】

以上のように条件が設定された図 1 の炭素構造体の製造装置において、電源 1 8 により電極 1 1, 1 2 間に電圧を印加することで、両電極 1 1, 1 2 間に放電プラズマを生成させる。アーク放電を行う場合には、アーク放電に先立ち、コンタクトアーク処理を行ってもよい。コンタクトアーク処理とは、電極 1 1, 1 2 同士を接触させておき、電圧を印加してから、可動装置 1 3 により一定の電極間距離まで電極 1 1, 1 2 を離して、放電プラズマを発生させる処理をいう。かかる処理により、安定した放電プラズマが容易、かつ、迅速に得られる。

【 0 0 8 0 】

電極 1 1, 1 2 間に印加する電圧は、直流でも交流でもかまわないが、得られる炭素構造体のより一層の純度向上を望む上で、直流の方が好ましい。なお、交流を印加する場合には、電極 1 1, 1 2 に陽極・陰極の区別は無い。

【 0 0 8 1 】

放電プラズマ生成時の放電電流密度が、放電プラズマを発生させる電極の最先端部面積に対して、 0.05 A/mm^2 以上 15 A/mm^2 以下であることが好ましく、 1 A/mm^2 以上 5 A/mm^2 以下であることがより好ましい。ここで、「放電プラズマを発生させる電極」とは、印加する電圧が直流である場合には陰極を指し、印加する電圧が交流である場合には最先端部面積の小さい方の電極を指す（本発明において、他の規定についても同様。）。

【 0 0 8 2 】

電源 18 により電極 11, 12 に印加する電圧としては、1 V 以上 30 V 以下であることが好ましく、15 V 以上 25 V 以下であることがより好ましい。放電により、電極 12 の先端部が消費されていくので、放電中に電極 11, 12 間距離が変化する。こうした電極 11, 12 間距離の変化を可動装置 13 により適宜調節することにより、電極 11, 12 間電圧が一定になるように制御することが望ましい。

【0083】

電圧の印加時間としては、3 秒以上 180 秒以下とすることが好ましく、5 秒以上 60 秒以下とすることがより好ましい。3 秒未満では、印加電圧が安定せず、得られる炭素構造体の純度が低下する場合があります、180 秒を越えると、放電プラズマの放射熱により永久磁石 20~23 の磁場強度が低下する、あるいは、消失してしまう場合があるため、それぞれ好ましくない。

【0084】

所定の磁場における磁束密度としては、対向する 2 つの電極 11, 12 のうち、放電プラズマを発生させる電極の最先端部縁端において、 10^{-5} T 以上 1 T 以下であることが好ましい。磁束密度が 10^{-5} T 未満では、有効な磁場を形成することが困難であり、1 T を超えると、装置内部に磁界を発生させる永久磁石 20~23 を放電プラズマの生成領域に対して近接させて配置するのが困難となる場合があるため、それぞれ好ましくない。かかる磁束密度としては、 10^{-4} T 以上 10^{-2} T 以下とすることで、安定な放電が起きるため、効率的に炭素構造体（特には、カーボンナノチューブ）を生成することができる。

【0085】

以上のように電極 11, 12 間に放電プラズマを生成させると、電極 11 表面から炭素が離脱し、これが反応してフラーレンやカーボンナノチューブ等の炭素構造体が生成される。生じた炭素構造体は、陰極 11 の最先端部表面もしくはその周辺、さらには反応容器 10 内壁に堆積する。

【0086】

図 4 に陰極 11 の最先端部表面に堆積したカーボンナノチューブについて、走査型電子顕微鏡で観察した断面撮影写真を示す（倍率 5000 倍）。この断面撮

影写真は、後述の実施例 1 において撮影した表面撮影写真（図 5）における断面を撮影したものである。なお、写真の倍率は、写真の引き伸ばしの程度により、多少の誤差が生じている（以下、各種走査型電子顕微鏡写真において同様）。図 4 の写真においては、下が陰極 1 1 の最先端部（撮影画面外）であり、上方向にカーボンナノチューブを含む堆積物が堆積している。図 4 の写真において、細い線状に写っているのがカーボンナノチューブである。

【 0 0 8 7 】

本発明の炭素構造体の製造装置ないし製造方法で得られるカーボンナノチューブは、図 4 の写真でわかるように最表層近傍に集中している。最表層近傍のカーボンナノチューブの下に見える塊状の物体は、アモルファスカーボン等の不純物と推察される。したがって、最終的に高純度のカーボンナノチューブを得るためには、最表層近傍のカーボンナノチューブを物理的に擦り取ればよい。

【 0 0 8 8 】

以上のように本発明によれば、製造が容易でかつ低コストなアーク放電等の放電プラズマ法を用いつつ、極めて高純度の炭素構造体を製造することができる。特にカーボンナノチューブを得る場合には、条件により、その純度を 9 5 % 以上のものとすることができる。

【 0 0 8 9 】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に制限されるものではない。

（実施例 1）

実施例 1 においては、図 1 に示す炭素構造体の製造装置を用いて、カーボンナノチューブを製造した。

具体的な各構成の条件は、以下の通りである。

【 0 0 9 0 】

- ・ 反応容器 1 0 : ステンレス製の円筒容器チャンバー。直径 2 1 0 mm、長さ 3 8 0 mm。
- ・ 陰極 1 1 : 外径 5 mm の円筒形グラファイト棒（純度 9 9 . 9 % 以上）

- ・陽極 1 2 : 外径 1 5 m m の円筒形グラファイト棒 (純度 9 9 . 9 % 以上)
- ・可動装置 1 3 : ステッピングモーターにより陰極 1 1 を可動可能としたもの。
また、プラズマ放電時電極 1 1 , 1 2 距離を一定に保つように調整。
- ・電源 1 8 : 溶接用電源
- ・永久磁石 2 0 ~ 2 3 : 縦 1 0 0 m m 、横 1 0 0 m m 、厚さ 8 m m 、フェライト製永久磁石 4 つを、図 2 (a) に示すように配置。対向する永久磁石同士の最短距離は 1 0 8 m m 。陰極 1 1 の最先端部縁端における磁束密度は 7 m T 。

【 0 0 9 1 】

以上の製造装置を用いて、カーボンナノチューブを製造した。反応容器 1 0 内は減圧せず、1 0 1 . 3 2 5 k P a (1 気圧) の空気で操作を行った。電極 1 1 , 1 2 間にアーク放電を行うため、はじめはコンタクトアーク処理を行い、放電開始後、電極 1 1 , 1 2 間を 0 . 5 m m ~ 3 m m 程度離れた。電源 1 8 により印加した電圧は、1 8 V の直流電圧とした。以上の条件下で、約 1 分間アーク放電を行った。電流値は 4 0 A であり、陰極 1 1 の最先端部面積に対する放電電流密度は、 $2 . 0 \text{ A } / \text{ m m } ^ 2$ であった。

【 0 0 9 2 】

放電後、陰極 1 1 を取り出し、その最先端部を走査型電子顕微鏡で観察した。走査型電子顕微鏡観察には、日立製作所製走査型電子顕微鏡 S - 4 5 0 0 を使用した (他の走査型電子顕微鏡観察において同様) 。走査型電子顕微鏡観察により、約 3 m m × 3 m m もの極めて広い領域に、高純度のカーボンナノチューブが生成していた。

【 0 0 9 3 】

陰極 1 1 の最先端部表面における、上記カーボンナノチューブが生成している領域の走査型電子顕微鏡撮影写真を、図 5 に示す (倍率 2 0 0 0 0 倍) 。図 5 の走査型電子顕微鏡撮影写真から、本発明により製造したカーボンナノチューブは、不純物の含有量が極めて少なく、極めて高純度であることがわかる。図 5 の走査型電子顕微鏡撮影写真から、その純度を見積もると、9 9 % 以上であることがわかった。なお、既述の如く、このときの断面撮影写真は、図 4 に示す通りである。

【 0 0 9 4 】

(比較例 1)

実施例 1 において、永久磁石 2 0 ~ 2 3 を配置せず、磁場を形成しなかったこと以外は、実施例 1 と全て同様の装置を用い、同様の条件で放電し、カーボンナノチューブの製造を行った。

【 0 0 9 5 】

放電後、実施例 1 と同様にして、陰極 1 1 を取り出し、その最先端部を走査型電子顕微鏡で観察したところ、カーボンナノチューブは極めて局所的にしか形成されていなかった。

【 0 0 9 6 】

陰極 1 1 の最先端部表面における、上記カーボンナノチューブが生成している局所的な領域の走査型電子顕微鏡撮影写真を、図 6 に示す (倍率 2 0 0 0 0 倍)。図 6 の走査型電子顕微鏡撮影写真からわかるように、カーボンナノチューブが生成している領域においても不純物が共に堆積しており、実施例 1 に比べ大幅に純度および収量が劣るものであった。

【 0 0 9 7 】

(実施例 2)

実施例 1 において、永久磁石 2 0 ~ 2 3 の配置を図 2 (b) に示すようにしたこと以外は、実施例 1 と全て同様の装置を用い、同様の条件で放電し、カーボンナノチューブの製造を行った。このとき、陰極 1 1 の最先端部縁端における磁束密度は 7 mT であった。

【 0 0 9 8 】

放電後、実施例 1 と同様にして、陰極 1 1 を取り出し、その最先端部を走査型電子顕微鏡で観察したところ、実施例 1 に比べると狭い領域ながらも、約 1 0 μ m 四方の領域に、高純度のカーボンナノチューブが生成していた。

【 0 0 9 9 】

陰極 1 1 の最先端部表面における、上記カーボンナノチューブが生成している領域の走査型電子顕微鏡撮影写真を、図 7 に示す (倍率 2 0 0 0 0 倍)。図 7 の走査型電子顕微鏡撮影写真から、カーボンナノチューブが生成している領域にお

いては、不純物の含有量が少なく、高純度のカーボンナノチューブであることがわかる。

【0100】

(実施例3)

実施例1において、真空ポンプ14で反応容器10内を53 kPaまで減圧したこと以外は、実施例1と全て同様の装置を用い、同様の条件で放電し、カーボンナノチューブの製造を行った。

【0101】

放電後、実施例1と同様にして、陰極11を取り出し、その最先端部を走査型電子顕微鏡で観察したところ、約2 mm四方もの広い領域に、高純度のカーボンナノチューブが生成していた。

【0102】

陰極11の最先端部表面における、上記カーボンナノチューブが生成している領域の走査型電子顕微鏡撮影写真を、図8に示す(倍率20000倍)。図8の走査型電子顕微鏡撮影写真から、カーボンナノチューブが生成している領域においては、不純物の含有量が少なく、高純度のカーボンナノチューブであることがわかる。

【0103】

(実施例4)

実施例1において、真空ポンプ14で反応容器10内の空気を排気し、ガスボンベ17から窒素を導入して、圧力51 kPaの窒素雰囲気としたこと以外は、実施例1と全て同様の装置を用い、同様の条件で放電し、カーボンナノチューブの製造を行った。

【0104】

放電後、実施例1と同様にして、陰極11を取り出し、その最先端部を走査型電子顕微鏡で観察したところ、約2 mm四方もの広い領域に、高純度のカーボンナノチューブが生成していた。

【0105】

陰極11の最先端部表面における、上記カーボンナノチューブが生成している

領域の走査型電子顕微鏡撮影写真を、図 9 に示す（倍率 2 0 0 0 0 倍）。図 9 の走査型電子顕微鏡撮影写真から、カーボンナノチューブが生成している領域においては、不純物の含有量が少なく、高純度のカーボンナノチューブであることがわかる。

【 0 1 0 6 】

（実施例 5）

実施例 1 において、真空ポンプ 1 4 で反応容器 1 0 内の空気を排気し、ガスボンベ 1 7 からアセトンを導入して、圧力 4 0 k P a のアセトン雰囲気としたこと以外は、実施例 1 と全て同様の装置を用い、同様の条件で放電し、炭素構造体の製造を行った。

【 0 1 0 7 】

放電後、実施例 1 と同様にして、陰極 1 1 を取り出し、その最先端部を走査型電子顕微鏡で観察したところ、約 3 m m 四方もの極めて広い領域に、高純度の炭素構造体が生成していた。この炭素構造体は、カーボンナノチューブを中心軸とし、周りに炭素の構造体が成長したものである。

【 0 1 0 8 】

陰極 1 1 の最先端部表面における、上記炭素構造体が生成している領域の走査型電子顕微鏡撮影写真を、図 1 0 に示す（倍率 1 0 0 0 0 倍）。図 1 0 の走査型電子顕微鏡撮影写真から、炭素構造体が生成している領域においては、不純物の含有量が少なく、高純度の炭素構造体であることがわかる。

【 0 1 0 9 】

（実施例 6）

実施例 1 において、永久磁石 2 0 ～ 2 3 の代わりに、図 3 （ b ） に示す形状に類似した円筒形の永久磁石 2 つを、それぞれ電極 1 1 ， 1 2 の周りに、電極 1 1 ， 1 2 と同軸に配して磁場を形成したこと以外は、実施例 1 と全て同様の装置を用い、同様の条件で放電し、炭素構造体の製造を行った。このとき、陰極 1 1 の最先端部縁端における磁束密度は 1 8 m T であった。

【 0 1 1 0 】

放電後、実施例 1 と同様にして、陰極 1 1 を取り出し、その最先端部を走査型

電子顕微鏡で観察したところ、 $1.2\text{ mm} \times 300\text{ }\mu\text{ m}$ の領域に、高純度のカーボンナノチューブが生成していた。

【0111】

陰極11の最先端部表面における、上記カーボンナノチューブが生成している領域の走査型電子顕微鏡撮影写真を、図11に示す（倍率10000倍）。図11の走査型電子顕微鏡撮影写真から、カーボンナノチューブが生成している領域においては、不純物の含有量が少なく、極めて高純度のカーボンナノチューブであることがわかる。

【0112】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、アモルファスカーボンやグラファイト粒子等の不純物濃度が低い、高純度のフラーレンやカーボンナノチューブ等の炭素構造体を、工業的に効率良く低コストで合成することのできる炭素構造体の製造装置および製造方法を提供することができる。

本発明の炭素構造体の製造装置および製造方法は、その構成が簡単であるにもかかわらず極めてその効果が大きいことから、工業的有用性は極めて高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明の炭素構造体の製造装置の一例を示す図であり、（a）は模式断面図であり、（b）は（a）におけるA-A断面図である。

【図2】 図2は、図1（b）における永久磁石について、磁極を定めた場合の磁力線の状態を示す図であり、（a）は永久磁石20～23の全てが、S極を前記放電領域に対向させて配置させた状態を示す図であり、（b）は隣り合う永久磁石が、交互に異なる極を放電領域に対向させて配置させた状態を示す図である。

【図3】 磁力線が前記放電電流の進行方向と略平行となって、放電プラズマ中の荷電粒子の運動を磁力線の方に規制された状態となる磁場空間の具体例を示す図であり、（a）は電磁石のコイルに電圧を印加した際に形成される磁力線の状態を示す斜視図であり、（b）は、電磁石を同軸上に離間させて配置し、各電磁石のコイルに電圧を印加した際に形成される磁力線の状態を示す斜視図で

ある。

【図 4】 実施例 1 において、陰極の最先端部表面に堆積したカーボンナノチューブについて、走査型電子顕微鏡で観察した断面撮影写真（倍率：5 0 0 0 倍）である。

【図 5】 実施例 1 において、電極の最先端部表面における、上記カーボンナノチューブが生成している領域の走査型電子顕微鏡撮影写真（倍率：2 0 0 0 0 倍）である。

【図 6】 比較例 1 において、電極の最先端部表面における、上記カーボンナノチューブが生成している領域の走査型電子顕微鏡撮影写真（倍率：2 0 0 0 0 倍）である。

【図 7】 実施例 2 において、電極の最先端部表面における、上記カーボンナノチューブが生成している領域の走査型電子顕微鏡撮影写真（倍率：2 0 0 0 0 倍）である。

【図 8】 実施例 3 において、電極の最先端部表面における、上記カーボンナノチューブが生成している領域の走査型電子顕微鏡撮影写真（倍率：2 0 0 0 0 倍）である。

【図 9】 実施例 4 において、電極の最先端部表面における、上記カーボンナノチューブが生成している領域の走査型電子顕微鏡撮影写真（倍率：2 0 0 0 0 倍）である。

【図 1 0】 実施例 5 において、電極の最先端部表面における、上記カーボンナノチューブが生成している領域の走査型電子顕微鏡撮影写真（倍率：1 0 0 0 0 倍）である。

【図 1 1】 実施例 6 において、電極の最先端部表面における、上記カーボンナノチューブが生成している領域の走査型電子顕微鏡撮影写真（倍率：2 0 0 0 0 倍）である。

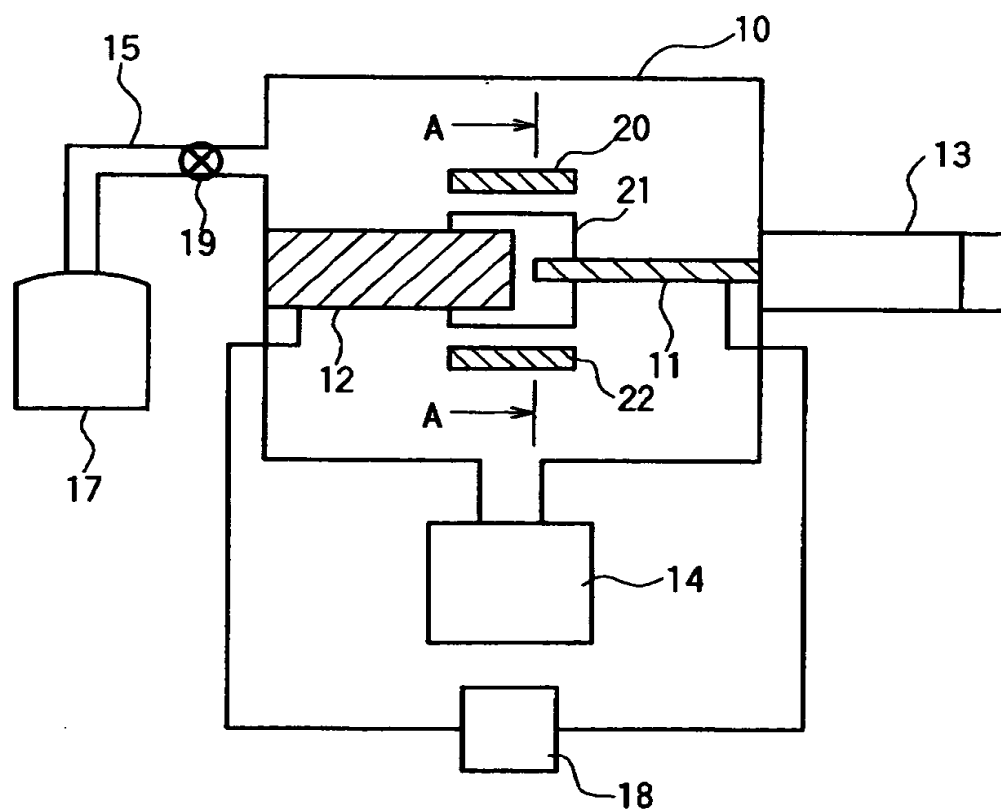
【符号の説明】

- 1 0 反応容器
- 1 1 陰極（電極）
- 1 2 陽極（電極）

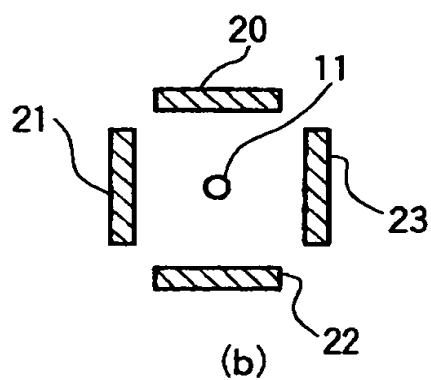
- 1 3 可動装置
- 1 4 真空ポンプ
- 1 5 導入管
- 1 7 ガスポンベ
- 1 8 電源
- 1 9 バルブ
- 2 0 ~ 2 3 永久磁石
- 2 4、2 4 a、2 4 b 円筒体
- 2 6、2 6 a、2 6 b コイル
- 2 8、2 8 a、2 8 b 電磁石

【書類名】 図面

【図 1】

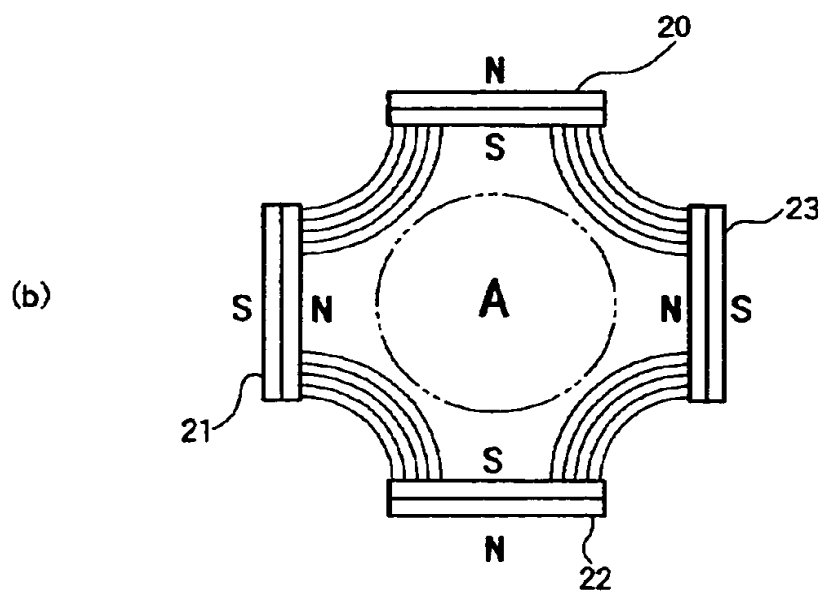
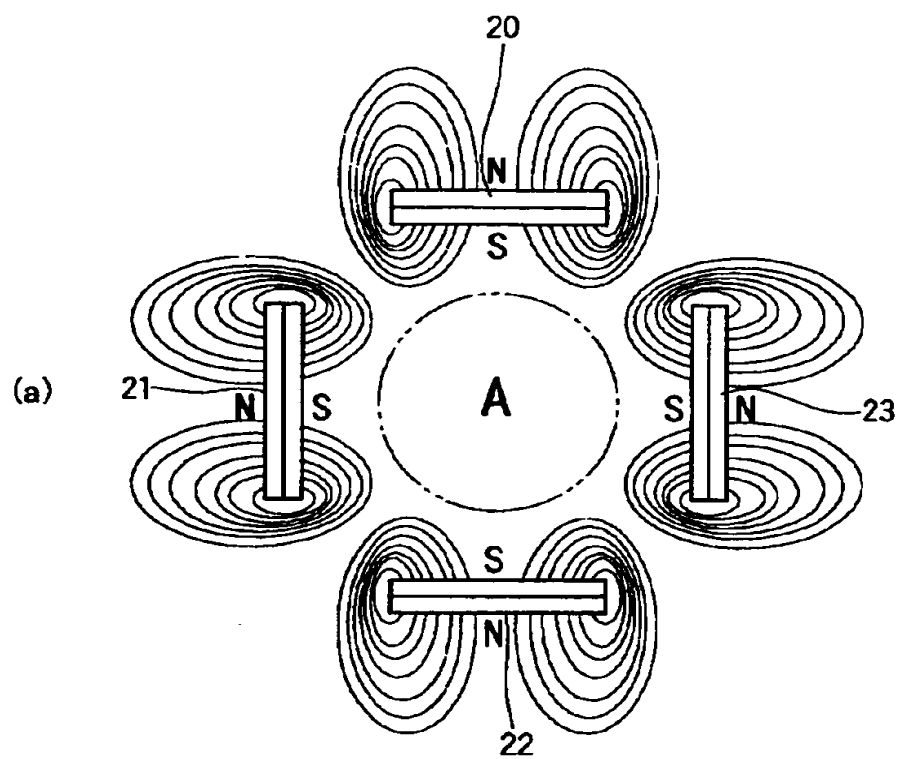


(a)

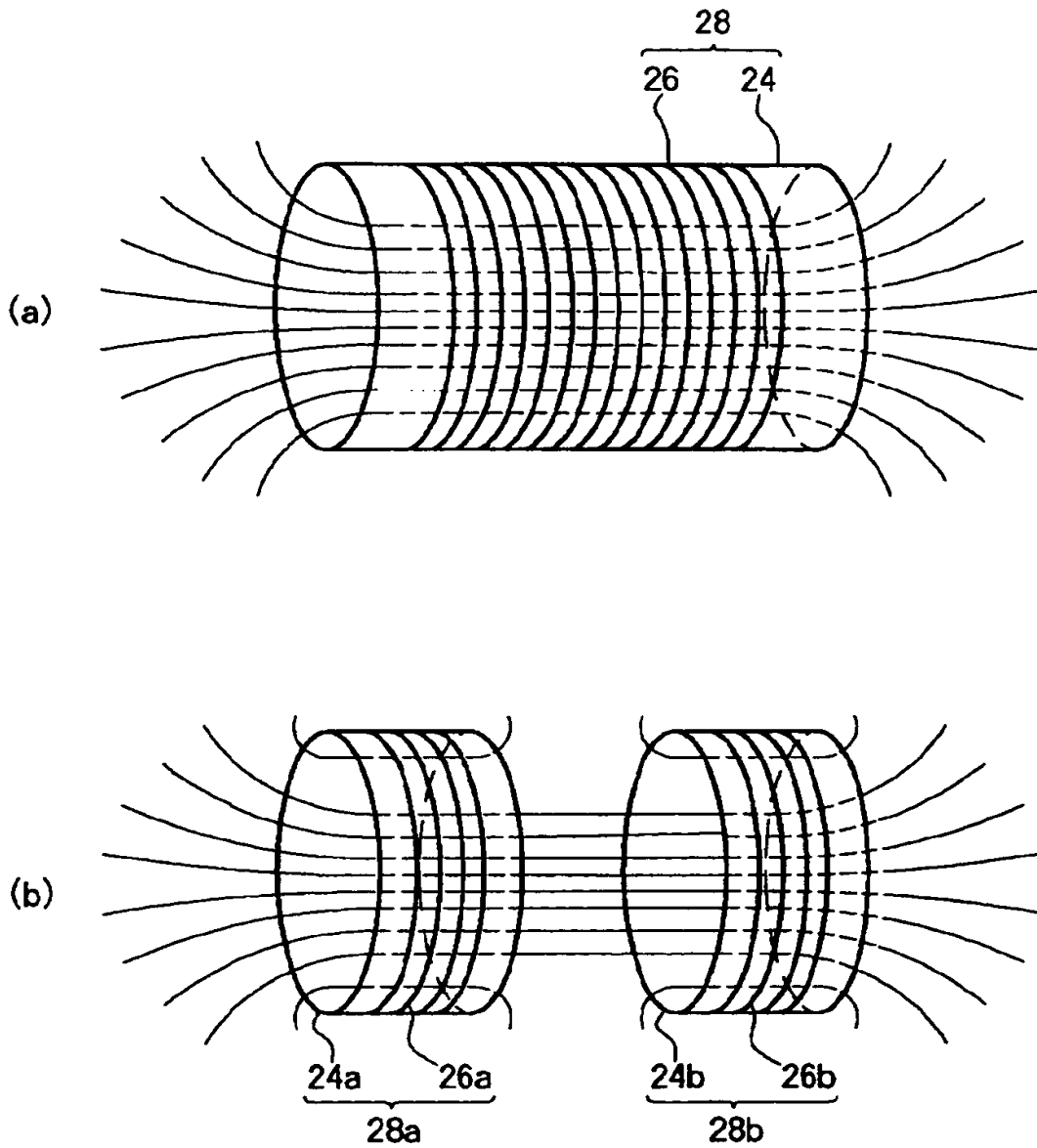


(b)

【図 2】

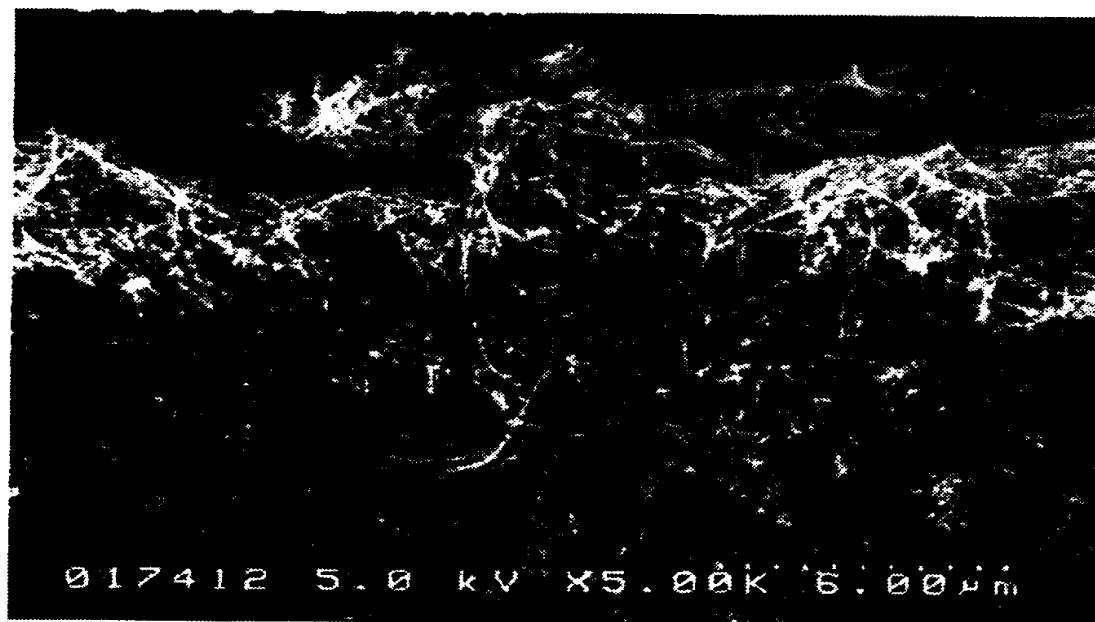


【図 3】



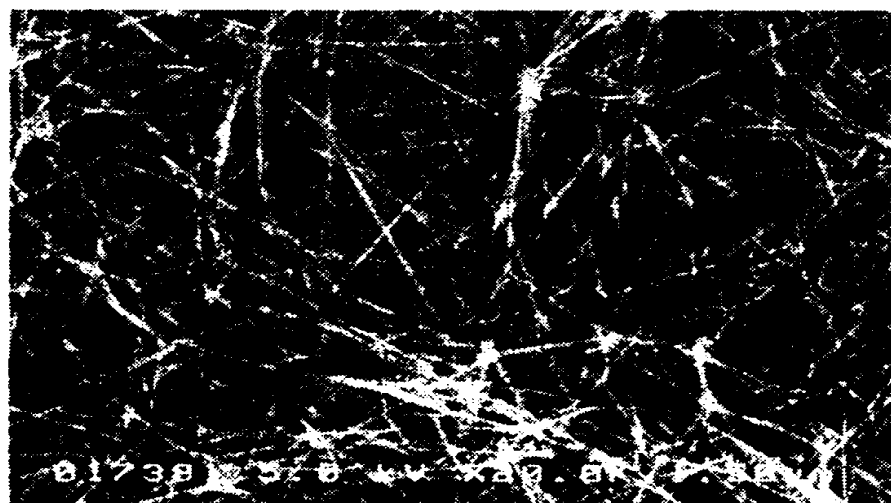
【図4】

陰極断面SEM写真



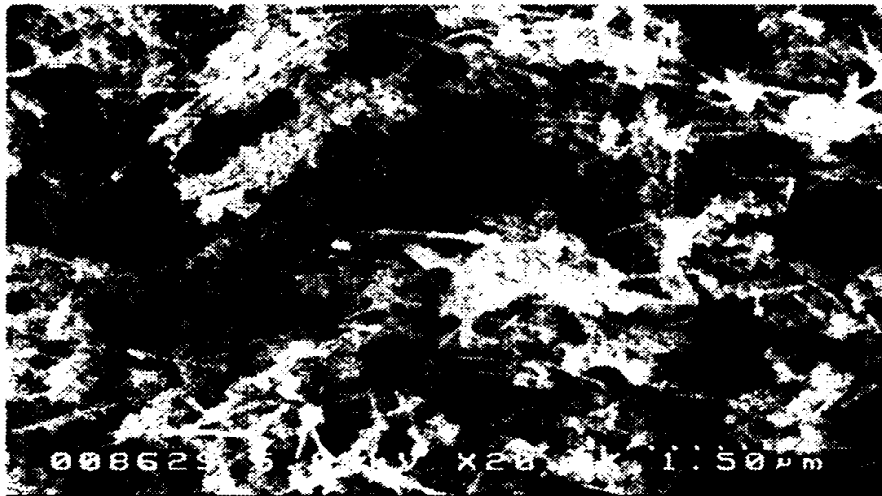
【図5】

実施例1



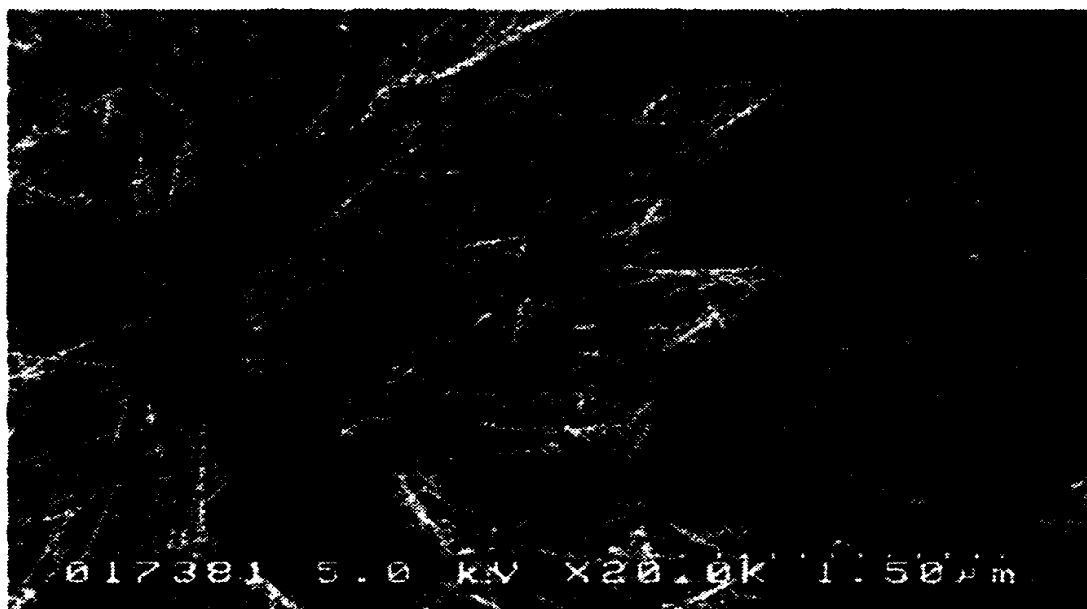
【図6】

比較例1（磁場なし）



【図7】

実施例2



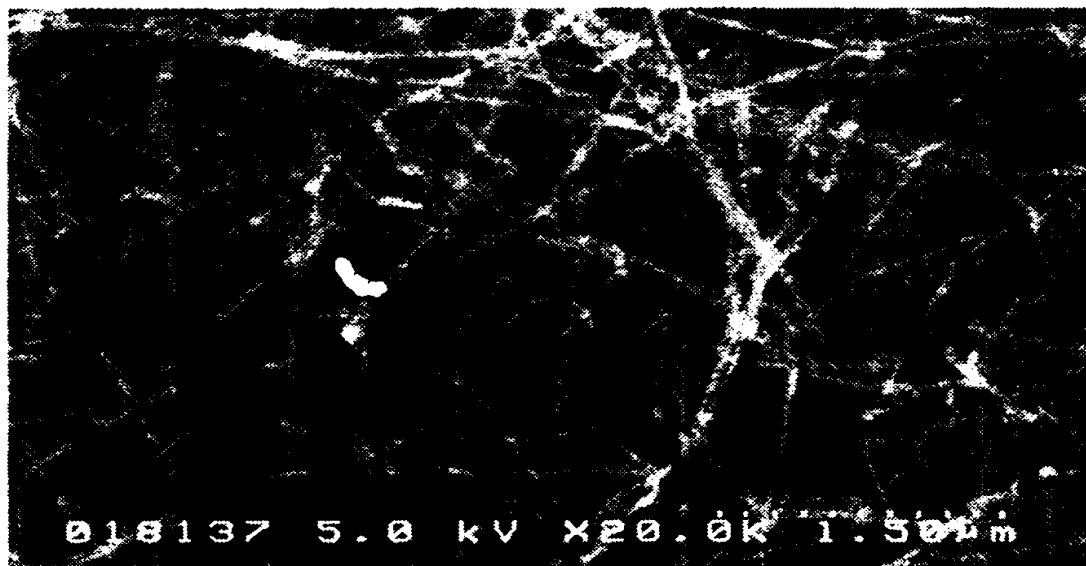
【図8】

実施例3



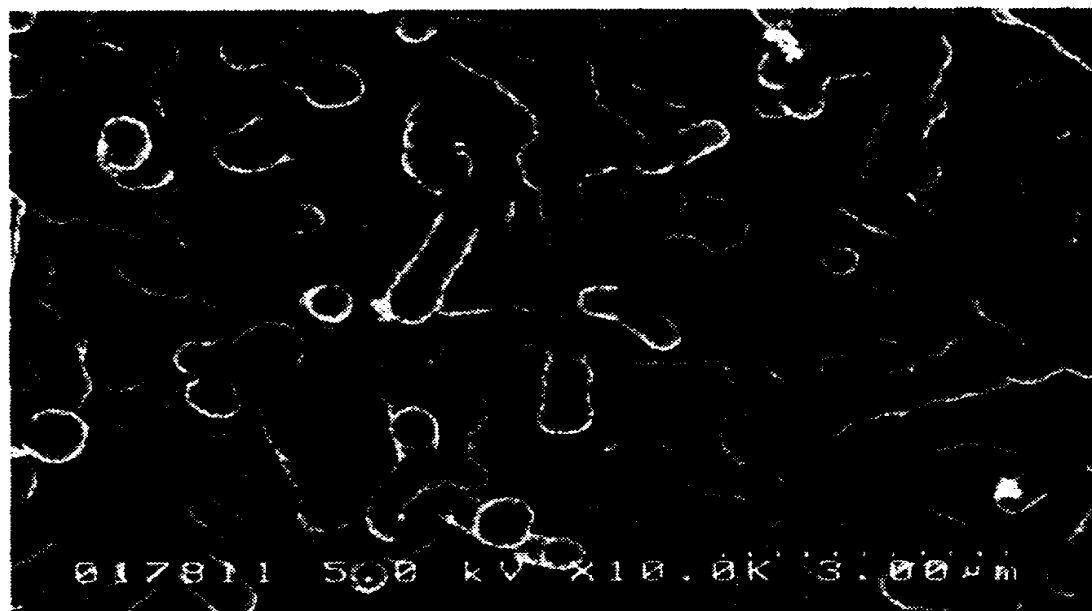
【図9】

実施例4



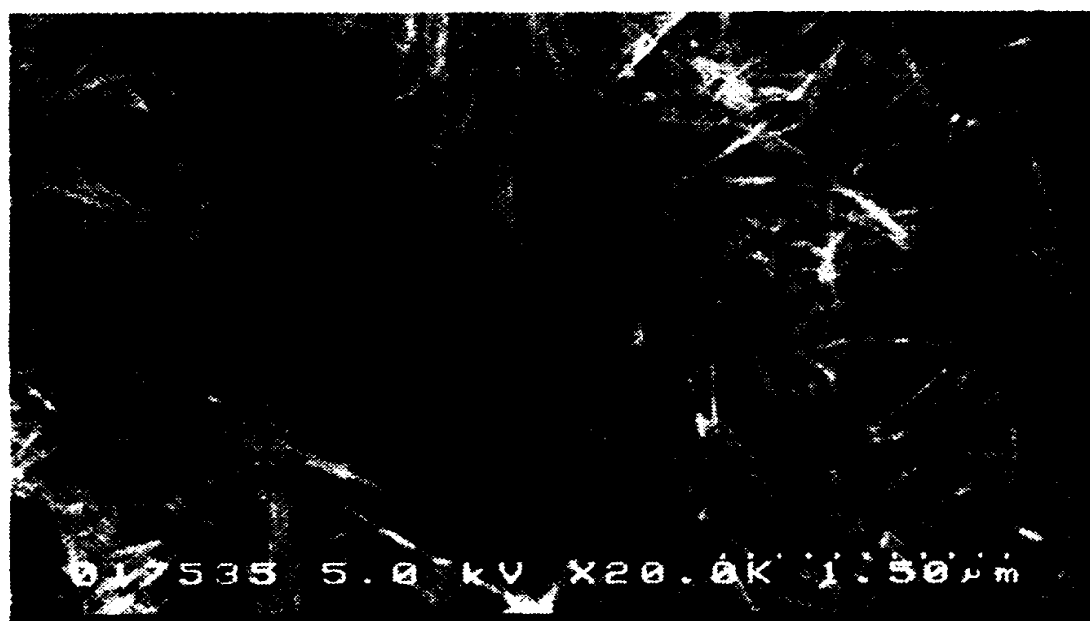
【図10】

実施例5



【図11】

実施例6



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アモルファスカーボンやグラファイト粒子等の不純物濃度が低い、高純度のフラーレンやカーボンナノチューブ等の炭素構造体を、工業的に効率良く低コストで合成することのできる炭素構造体の製造装置および製造方法を提供すること。

【解決手段】 少なくとも、最先端部が対向する2つの電極11、12と、電極11、12間の放電領域に放電プラズマを生成するべく電極11、12間に電圧を印加する電源18と、を備える炭素構造体の製造装置であって、さらに、前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場を形成する磁界発生手段20～23を備えることを特徴とする炭素構造体の製造装置である。また、かかる作用を利用した炭素構造体の製造方法である。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005496]

1. 変更年月日 1996年 5月29日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区赤坂二丁目17番22号
氏 名 富士ゼロックス株式会社